

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 85105471.8

51 Int. Cl.⁴: **C 07 C 29/04**
C 07 C 31/10, C 07 C 31/12

22 Anmeldetag: 04.05.85

30 Priorität: 24.05.84 DE 3419392

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 27.11.85 Patentblatt 85/48

84 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **DEUTSCHE TEXACO**
AKTIENGESELLSCHAFT
 Überseering 40
 D-2000 Hamburg 60(DE)

72 Erfinder: **Neier, Wilhelm, Dr.**
 An der Landwehr 40
 D-4134 Rheinberg 3(DE)

72 Erfinder: **Webers, Werner**
 Rektor-Horn-Strasse 42
 D-4134 Rheinberg 3(DE)

72 Erfinder: **Dettmer, Michael, Dr.**
 Am Alten Kirchweg 16
 D-2056 Glinde(DE)

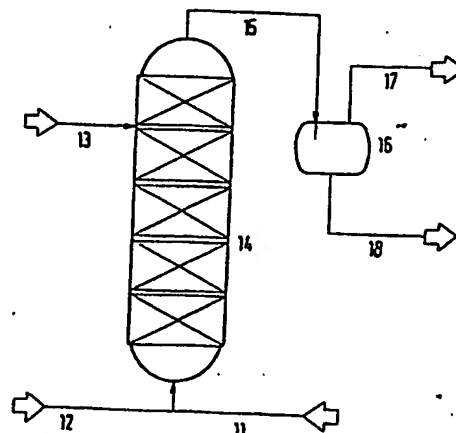
72 Erfinder: **Osterburg, Günther**
 Buchenstrasse 1
 D-4100 Duisburg 17(DE)

74 Vertreter: **Schupfner, Gerhard D.**
Müller, Schupfner & Gauger Karlstrasse 5 Postfach 14 27
 D-2110 Buchholz/Nordheide(DE)

54 Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkoholen.

57 Bei der kontinuierlichen Herstellung von Isopropylalkohol und sek. Butylalkohol durch katalytische Direkthydratisierung der entsprechenden Olefine wird der als Nebenprodukt anfallende Ether kurz vor dem Ende der Reaktionsstrecke in den Reaktor eingespeist und hierdurch gegenüber der üblichen Rückführung des Ethers mit dem Einsatzprodukt eine erhebliche Erhöhung der Reaktorleistung erzielt.

F i g. 2



Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01162362
PUBLICATION DATE : 26-06-89

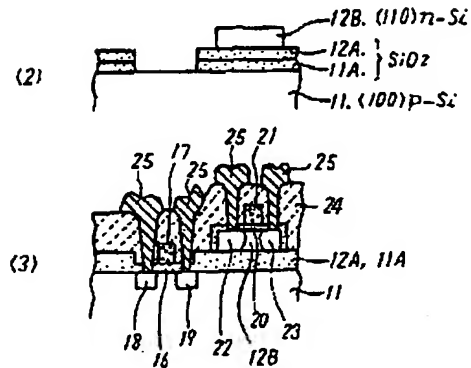
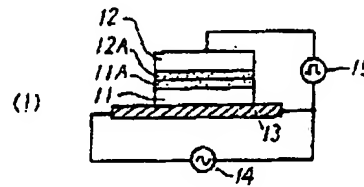
APPLICATION DATE : 18-12-87
APPLICATION NUMBER : 62321812

APPLICANT : FUJITSU LTD;

INVENTOR : HASEGAWA MICHIIHIKO;

INT.CL. : H01L 27/08 H01L 27/00 H01L 29/78

TITLE : MANUFACTURE OF
SEMICONDUCTOR DEVICE



ABSTRACT : PURPOSE: To speed up a CMOS element by a method wherein an n-channel FET with a channel region in a plane (100) is built in p-type silicon and a p-channel FET with a channel region in a plane (100) is formed in n-type silicon.

CONSTITUTION: A p-Si substrate 11 of a plane index (100) and an n-Si substrate 12 of a plane index (100), mounted with approximately 3000 Å thick SiO₂ layers 11A and 12A, are put together on their SiO₂ surfaces and placed on a carbon heater 13. The substrates 11 and 12 are heated and then exposed to a pulse voltage for adhesion. The substrate 12 is thinned out by lapping and etching. The substrate 12 is subjected to another etching after which only an island-geometry element-forming n-Si region 12B is retained and the SiO₂ layer 12A is exposed. A p-channel FET is built on the n-Si region 12B, the SiO₂ layers 12A and 11A are locally removed for the exposure of the substrate 11 for the construction of an n-channel FET thereon. This design enhances a CMOS element in its operating speed.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

1 Müller, Schupfner & Gauger
Patentanwälte

Deutsche Texaco AG
D-004 84 EP S/H

5 Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkoholen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Isopropylalkohol und sek. Butylalkohol durch direkte katalytische Hydratisierung
10 der entsprechenden Olefine mit Wasser in Gegenwart saurer Katalysatoren bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck und Rückführung des bei der Umsetzung als Nebenprodukt gebildeten und aus dem Umsetzungsprodukt isolierten Ethers.

15

Es ist bekannt, niedere sekundäre Alkohole dadurch herzustellen, daß man die entsprechenden Olefine zusammen mit Wasser bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur
20 an sauren Katalysatoren umsetzt. Als Katalysatoren kommen im wesentlichen organische Sulfonsäureharze sowie anorganische, mit Säuren beladene poröse Trägermaterialien in Betracht.

25 Die Selektivität dieser Verfahren wird durch die Bildung von Ethern, siehe z.B. Hydrocarbon Processing, Nov. 1972, S. 113 - 116, verschlechtert. Es ist auch bekannt, daß bei einem kontinuierlichen Prozeß die Bildung des Ethers durch Rückführung in den Einsatzstrom aufgrund
30 der Gleichgewichtslage unterdrückt werden kann, siehe z.B. Chemical Engineering, September 4, 1972, S. 50, 51 oder DE-OS 27 59 237.

Alternative Möglichkeiten zur Erhöhung der Gesamtselektivität eines kontinuierlichen Prozesses bestehen durch
35

...

- 1 separate Spaltung des gebildeten Ethers in entweder Aus-
gangsolefin und Alkohol, siehe z.B.
die US-Patentschrift 4 352 945 oder in zwei Moleküle Alko-
hol pro Mol Ether in Gegenwart eines Wasserüberschusses,
5 siehe die ältere deutsche Patentanmeldung P 33 36 644.

Die beiden letztgenannten Möglichkeiten haben u.a. den
Nachteil, daß zu ihrer Realisierung ein weiterer Reaktor
benötigt wird. Bei der erstgenannten Möglichkeit, der
10 Etherrückführung in den Eingangsstrom, ergibt sich - wie
eigene Versuche zeigen (vgl. Vergleichsbeispiele 3, 4 und
6)- ein starker Abfall der Reaktorleistung.

- 15 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde,
die Selektivität der Alkoholbildung zu erhöhen, ohne daß
dabei durch Unterdrückung der Etherbildung Leistungsein-
bußen oder ein größerer apparativer Aufwand durch weitere
Reaktoren in Kauf genommen werden müssen.

20

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß
der Ether separat von den Reaktanden 5 bis 30 % vor Ende
der Reaktionsstrecke, bezogen auf die Gesamtlänge, in den
25 Reaktor eingespeist wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird der Ether
10 bis 20 % vor Ende der Reaktionsstrecke eingespeist.

- 30 Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, daß sich die
Reaktorleistung sowohl bei Verfahren mit einem Riesel-
als auch bei solchen mit einem Sumpfreaktor gegenüber
der herkömmlichen Verfahrensweise mit Etherrückführung
steigern läßt, wenn man das rückgeführte Nebenprodukt
35 nicht in den Einsatzstrom gibt, sondern es erst kurz vor

...

- 1 Ende der Reaktionsstrecke zugibt. Trotz einer sehr kurzen
Reaktionsstrecke von nur bis zu 5 bis 10 %
der Gesamtlänge wird eine quantitative Äther-
spaltung erreicht. Dies ist für den Fachmann be-
5 sonders überraschend.

Die beigelegten Zeichnungen erläutern Ausführungsbeispiele
des erfindungsgemäßen Verfahrens.

- 10 Fig. 1 zeigt das Schema eines Rieselreaktors für die Hydra-
tisierung von Olefinen mit gezielter Etherrück-
führung;

Fig. 2 zeigt das Schema eines Sumpfreaktors für die Hydra-
tisierung von Olefinen mit gezielter Etherrück-
15 führung.

- Gemäß Fig. 1 wird über Leitung 1 ein Olefin/Alkan-Gemisch
und über Leitung 2 das Prozeßwasser in einen mit einem
sauren Katalysator gefüllten Rohrreaktor 4 dosiert. Zwecks
20 besserer Beherrschung der Reaktionswärme kann die Wasser-
zugabe auch wie dargestellt abschnittsweise erfolgen. In
einer säurekatalysierten Mehrphasenreaktion bei erhöhtem
Druck und erhöhter Temperatur bildet sich dann der ge-
wünschte Alkohol. Die unerwünschte Neben- bzw. Folgere-
25 aktion zum Ether wird durch Zudosierung des vom Produkt
abgetrennten, rückgeführten Ethers unterdrückt. Die Zudo-
sierung erfolgt dabei in den stromabwärts gelegenen Re-
aktorteil über Leitung 3.

- 30 Das Reaktionsprodukt wird über Leitung 5 in einen Ab-
scheider 6 geführt und dort in eine organische Phase,
Leitung 7, und eine wäßrige Phase, Leitung 8, getrennt.
Die Aufarbeitung der beiden Phasen geschieht in bekann-
ter Weise. Das abgetrennte Olefin der organischen Phase
35 kann je nach gewünschtem Umsatzgrad zurückgeführt wer-

- 1 den. Der abgetrennte Ether wird über Leitung 3 in den Pro-
zeß zurückgeführt. Die spezifische Reaktorleistung, gebil-
deter Alkohol pro Katalysatorvolumen und Zeit, ist gleich
oder größer der Leistung eines entsprechenden Reaktors
5 ohne Ethereinspeisung. Sie ist größer als die eines Re-
aktors mit Etherrückführung über Leitung 1.

In Fig. 2 ist ein Anwendungsbeispiel für einen Sumpfreack-
tor 14 dargestellt. Über die Leitungen 11 und 12 werden
10 das Olefin und das Prozeßwasser dem Reaktor zugeführt.
Der vom Produktstrom abgetrennte Ether wird über Leitung
13 in den hinteren Teil des Reaktors rückgeführt. Die
Trennung des Produktstromes in eine organische Phase, Strom 17,
und eine wäßrige Phase, Strom 18, erfolgt in Abscheider 16. Die
15 Aufarbeitung geschieht in üblicher Weise. Je nach Erfor-
dernissen kann das abgetrennte Olefin nochmals umgesetzt
werden. Bezüglich der Reaktorleistung gilt das für den
Rieselreaktor Gesagte.

- 20 Als Katalysator wird ein für die Hydratisierung von Ole-
finen üblicher Katalysator eingesetzt. Besonders bevor-
zugt hierfür sind temperaturbeständige Ionenaustauscher-
harze vom Sulfonsäuretyp.

25 Die Reaktionstemperaturen liegen bei 100 bis 200°C . Der
Druck liegt im Bereich von 40 bis 120 bar. Das Molver-
hältnis Mol Olefin zu Mol Wasser beträgt 0,5 : 1 bis
30 : 1. Bevorzugt wird zweiphasig gefahren unter Einsatz
dampfförmigen Olefins und flüssigen Wassers.

Die im Kreis zu führende Menge an Ether liegt bezogen auf
die Olefinmenge zwischen 5 und 30 Gew.%.
35

...

- 1 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, wobei auf die beigefügten Zeichnungen Bezug genommen wird.

Vergleichsbeispiel 1

- 5 In den Rieselreaktor 4 von 9 m Länge und 280 mm Durchmesser, der mit 450 l Amberlite 252, einem stark sauren Kationenaustauscherharz, gefüllt war, wurden stündlich 74,1 kg eines 92 %igen Propens über Leitung 1 und 540 kg entmineralisiertes Wasser über Leitung 2 eingespeist.
- 10 Beide Ströme wurden über Vorwärmer auf Reaktionstemperatur gebracht und am Kopf dem Rieselreaktor 4 zugeführt. Zur Temperaturführung wurde ein Teil des Wasser vor dem Vorwärmer abgezweigt und an mehreren Stellen dem Reaktor zugeführt. Über Leitung 3 wurde in diesem Versuchslauf
- 15 kein Ether in den Reaktor eingespeist.

Der Produktstrom 5 wurde in Abscheider 6 in eine wäßrige und eine organische Phase getrennt.

- Über Leitung 7 wurden pro Stunde 29,4 kg einer organischen Phase mit folgender durchschnittlicher Zusammensetzung erhalten:
- 20 62,5 % Propan/Propen; 17,0 % Diisopropylether (DIPE); 20,4 % Isopropylalkohol (IPA).

- Über Leitung 8 wurden stündlich 583 kg wäßriges IPA erhalten, mit einem IPA-Gehalt von 11,5 % und einem DIPE-
- 25 Gehalt von 0,1 %.

Der Reaktionsdruck lag bei 100 bar, die Reaktionstemperatur im Mittel bei 142°C.

- In diesem Versuchslauf wurden stündlich durchschnittlich 73,0 kg IPA und 5,6 kg DIPE erhalten. Die Katalysator-
- 30 leistung lag bei 2,70 Mol/l Kat · h, die Etherbildung bei 7,1 % (IPA + DIPE = 100 %) und der Olefinumsatz bei ca. 80 %.

1 Vergleichsbeispiel 2

Vergleichsbeispiel 1 wurde mit der Maßgabe wiederholt, daß anstelle eines 92 %igen Propens. jetzt die gleiche Menge eines 80 %igen Propens eingesetzt wurde. Alle anderen Bedingungen wurden konstant gehalten. Es wurden stündlich 54,1 kg IPA und 7,5 kg DIPE erhalten.

Die Katalysatorleistung lag bei 2,00 Mol IPA/l Kat · h, die Etherbildung bei 12,2 % (IPA + DIPE = 100 %).

10 Vergleichsbeispiel 3

In Anlehnung an US-PS 2 050 445 wurde das Vergleichsbeispiel 1 mit der Maßgabe wiederholt, daß unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen dem Strom 1 jetzt 7,0 kg/h DIPE zugegeben wurden.

15 Der Propenumsatz sank auf 59 % ab. Es wurden 54,1 kg/h IPA und 9,5 kg/h DIPE erhalten.

Die Katalysatorleistung lag bei 2,00 Mol IPA/l Kat · h, die Etherbildung bei 4,4 %.

20

Vergleichsbeispiel 4

Das Vergleichsbeispiel 2 wurde mit der Maßgabe wiederholt, daß in den Einsatzstrom zusätzlich 7,0 kg/h DIPE eingespeist wurden. Alle anderen Bedingungen wurden konstant gehalten.

Es wurden stündlich 43,2 kg IPA und 10,1 kg DIPE erhalten.

Die Katalysatorleistung lag bei 1,6 Mol IPA/l Kat · h, die Etherbildung noch bei 6,7 %.

30 Beispiel 1

Das Vergleichsbeispiel 3 wurde unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt, nur daß die 7,0 kg/h DIPE erst 1 m vor Ende der 9 m langen Katalysatorstrecke eingespeist wurden.

35

...

- 1 Der Propenumsatz lag jetzt bei durchschnittlich 78 %.
Es wurden 76,0 kg/h IPA und 7,0 kg/h DIPE erhalten.
Die Katalysatorleistung lag bei 2,81 Mol IPA/l Kat · h.
Bei der Synthese insgesamt wurde kein Ether gebildet.

5

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde mit der Maßgabe wiederholt, daß die eingespeiste Ethermenge auf 9 kg/h erhöht wurde.

- 10 Es wurden jetzt 76,9 kg/h IPA und 7,1 kg/h DIPE erhalten.

Die Katalysatorleistung lag jetzt bei 2,84 Mol IPA/l Kat · h. Es wurde zusätzlich DIPE zu IPA rückgespalten.

15 Beispiel 3

Das Vergleichsbeispiel 4 wurde mit der Maßgabe wiederholt, daß unter sonst gleichen Bedingungen die 7,0 kg Ether pro Stunde 1 Meter vom Ende der Katalysatorstrecke zugegeben wurde.

- 20 Es wurden stündlich 58,5 kg IPA und 7,6 kg DIPE erhalten.
Die Katalysatorleistung betrug 2,15 Mol IPA/l Kat · h.
Die Etherbildung lag bei 1,0 %.

25 Beispiel 4

Beispiel 3 wurde mit der Maßgabe wiederholt, daß die Einspeisemenge für DIPE von 7,0 kg/h auf 9,0 kg/h angehoben wurde.

- 30 Es wurden wie im Beispiel 3 58,5 kg/h IPA und 7,6 kg/h DIPE erhalten. Es wurde zusätzlich Diisopropylether zu IPA gespalten.

Vergleichsbeispiel 5

- 35 In den Sumpfreaktor 14 von 13,5 m Länge und 5 cm² freier Querschnittsfläche, der mit 6,75 l Amberlite 252,

...

- 1 einem stark sauren Kationenaustauscherharz, gefüllt war,
wurden über Leitung 12 stündlich 2000 g Wasser und über
Leitung 11 527 g eines 98,9 % n-Butene enthaltenden C₄-
Schnittes sowie 8270 g eines 90 %igen Buten-Recycle-
5 Stromes zudosiert. Der Druck im Reaktor betrug 60 bar.
Der mantelbeheizte Reaktor sowie der nicht gezeichnete
Vorheizer wurden auf einer Temperatur von 155°C gehalten.
Der Produktstrom 15 wurde in dem Abscheider 16 in
eine wäßrige und eine organische Phase getrennt.
- 10 Über Leitung 18 fielen pro Stunde 1830 g einer wäßrigen
Lösung an, die 1,1 % SBA enthielt. Die organische Phase
wurde mittels einer kontinuierlichen Destillation aufgetrennt.
Hierbei wurden pro Stunde 580 g sek. Butanol (SBA),
17 g Diisobutylether (DIBE) und 40 g Wasser von der C₄-
15 Flüssiggasphase abgetrennt. An Flüssiggas fielen stündlich
8330 g mit einem n-Buten-Gehalt von 90 % an. Ein Teil dieses
Gases mußte wegen des Alkananteils des Einsatzgases ausgeschleust
werden, die restlichen 8270 g wurden, wie oben erwähnt, in den
Reaktor über Leitung 11 zurückgeführt.

20
Insgesamt wurden stündlich 600 g SBA und 17 g DIBE erhalten.
Der n-Buten-Umsatz lag bei 90 %. Die Reaktorleistung errechnete
sich zu 1,20 Mol/l · h, der Ethergehalt (SBA + DIBE = 100 %) zu 2,8 %.

Vergleichsbeispiel 6

Vergleichsbeispiel 5 wurde mit der Maßgabe wiederholt,
daß dem C₄-Gasstrom in Leitung 11 stündlich 1140 g DIBE
zugegeben wurden. Zur Aufrechterhaltung eines konstanten
30 Umsatzes mußte gleichzeitig der Frischgasstrom auf 189 g
pro Stunde zurückgenommen werden.

Bei dieser Versuchseinstellung fielen insgesamt stündlich
495 g SBA und 900 g DIBE an. Es wurden also pro
35 Stunde 240 g DIBE gespalten, wobei gleichzeitig ein Rückgang
der Leistung auf 0,99 Mol/l h erfolgte.

...

1 Beispiel 5

Vergleichsbeispiel 5 wurde mit der Maßgabe wiederholt, daß jetzt zusätzlich über Leitung 13 2,5 m vor dem Reaktorende stündlich 690 g DIBE eingespeist wurden.

- 5 Gleichzeitig wurde, um den Butenumsatz zu SBA gleichzuhalten, die Einspeisung von frischem C_4 -Gas auf 527 g zurückgenommen.

- Mit der wäßrigen Phase aus Abscheider 16 fielen wieder stündlich 20 g SBA an. Aus der organischen Phase wurden
10 neben 580 g SBA jetzt auch 690 g DIBE abgetrennt, so daß bei der Synthese insgesamt kein Ether gebildet wurde. Die Reaktorleistung lag wie bei Vergleichsbeispiel 5 bei 1,20 mol/l h.

15 Beispiel 6

Beispiel 5 wurde mit der Maßgabe wiederholt, daß die über Leitung 13 zudosierte Menge DIBE auf 1140 g pro Stunde erhöht wurde. Parallel dazu konnte die Frischgas-einspeisung auf stündlich 437 g zurückgenommen werden.

- 20 Der Alkoholanfall blieb gegenüber Beispiel 5 unverändert, an DIBE wurden stündlich 990 g abgetrennt.

- Unter diesen Versuchsbedingungen wurden somit bei unveränderter Leistung stündlich 150 g DIBE zu Alkohol hydra-
25 tisiert.

30

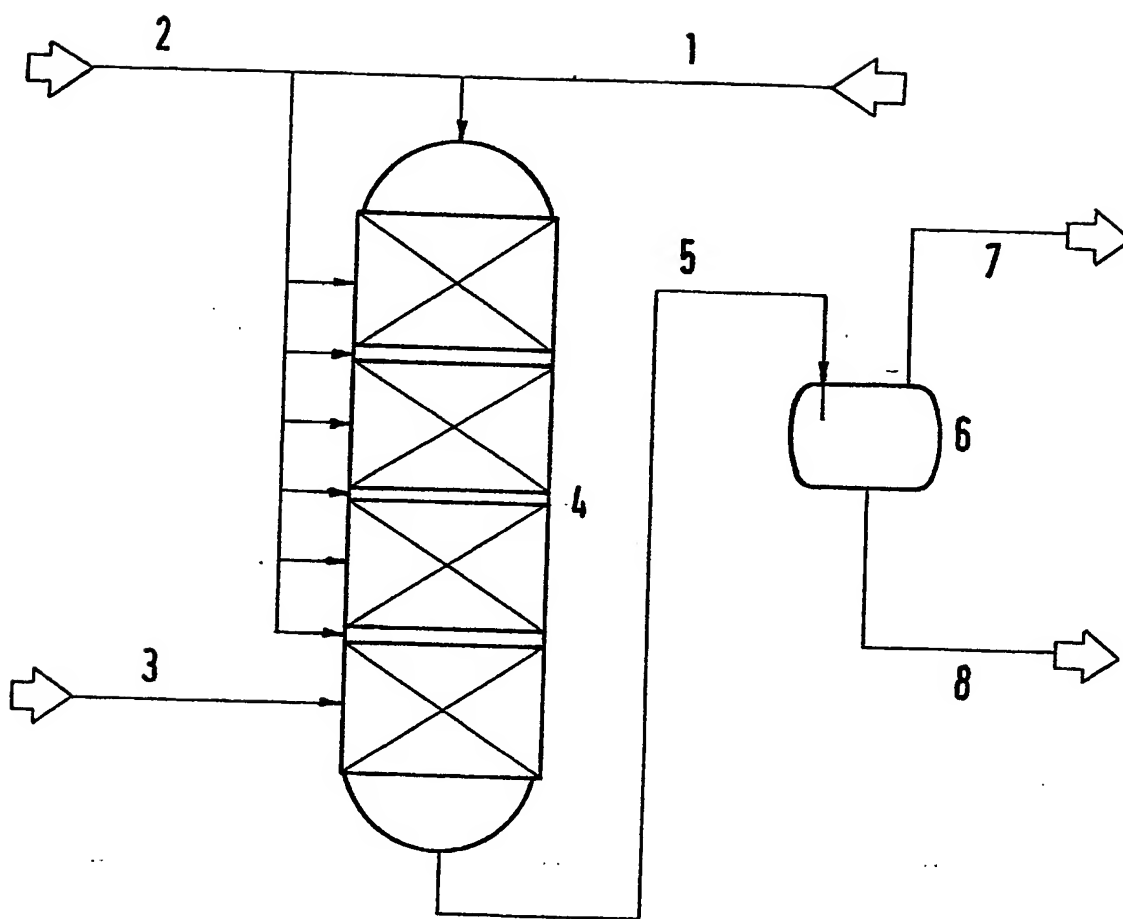
35

S

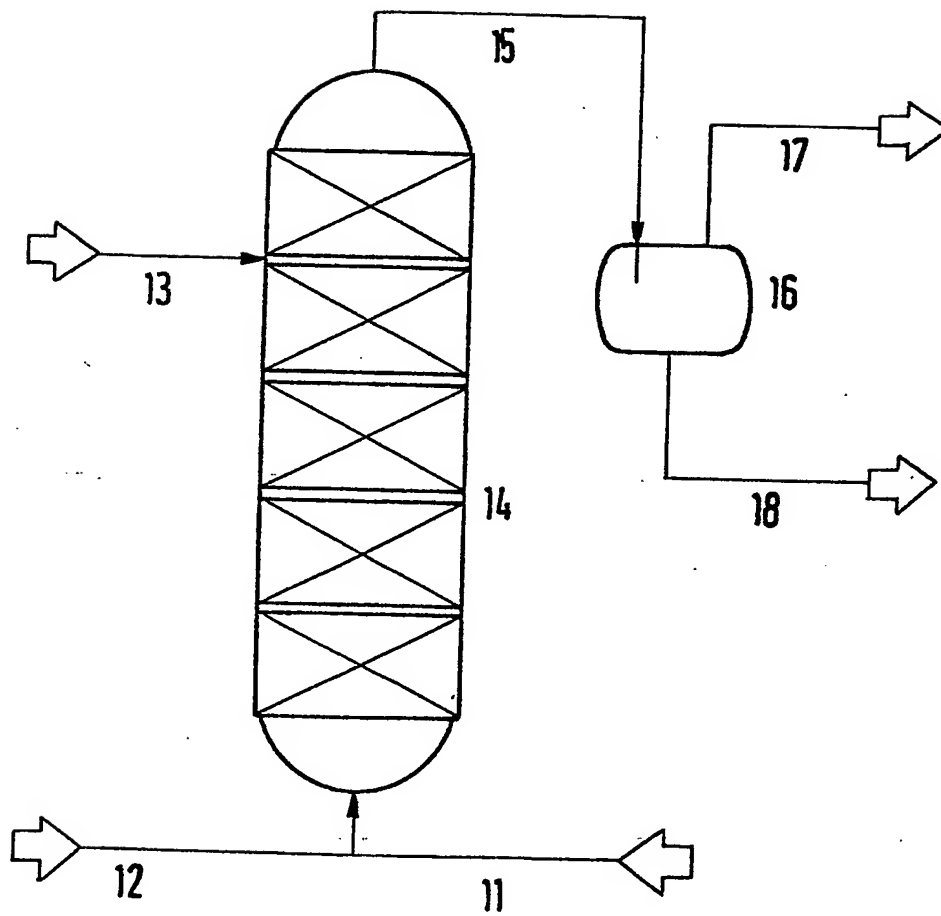
1/2

0162362

F i g.1



F i g. 2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0162362

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 85105471.8
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	DE - B - 1 065 398 (LES USINES DE MELLE) * Patentanspruch 1; Spalte 4, Zeilen 33-38; Fig. 1 *	1	C 07 C 29/04 C 07 C 31/10 C 07 C 31/12
D,X	DE - A1 - 2 759 237 (CHEMISCHE WERKE HULS) * Seiten 6,7 *	1	
D,A	US - A - 4 352 945 (SUSAN A. BEZMAN) * Zusammenfassung *	1	
A	US - A - 2 533 808 (JOHN HOWLETT et al.) * Patentanspruch 1 *	1	
D,A	US - A - 2 050 445 (FLOYD J. METZGER) * Seite 3, linke Spalte, Zeilen 25-54; Patentanspruch 1 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 08-07-1985	Prüfer REIF
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			